

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

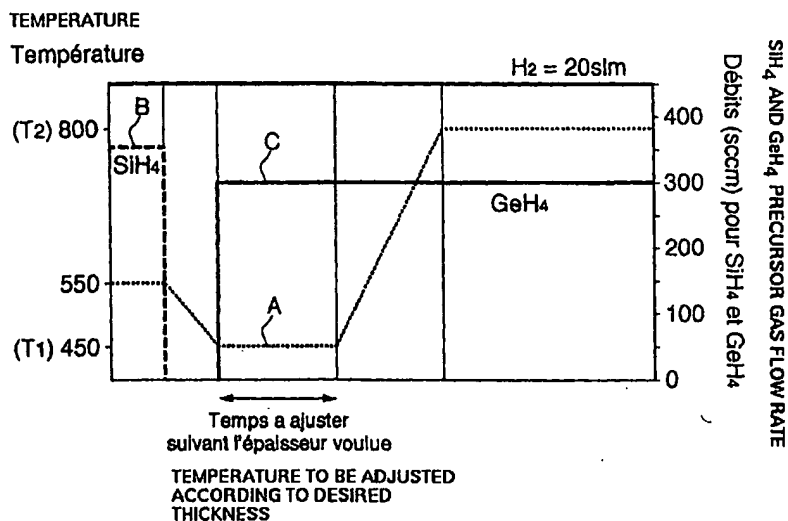
<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷: C30B 25/02, 29/08, 29/52</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/15885 (43) Date de publication internationale: 23 mars 2000 (23.03.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02154 (22) Date de dépôt international: 10 septembre 1999 (10.09.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/11313 10 septembre 1998 (10.09.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): FRANCE TELECOM [FR/FR]; 6, place d'Alleray, F-75015 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HERNANDEZ, Car- oline [FR/FR]; 1, rue Bayard, F-38000 Grenoble (FR). CAMPIDELLI, Yves [FR/FR]; 48, avenue Alsace Lorraine, F-38000 Grenoble (FR). BENSACHEL, Daniel [FR/FR]; 6, rue Colbert, F-38000 Grenoble (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE; 8, av- enue Percier, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A MONOCRYSTALLINE GERMANIUM LAYER ON A MONOCRYSTALLINE SILICON SUBSTRATE, AND RESULTING PRODUCTS

(54) Titre: PROCEDE D'OBTENTION D'UNE COUCHE DE GERMANIUM MONOCRISTALLIN SUR UN SUBSTRAT DE SILICIUM MONOCRISTALLIN, ET PRODUITS OBTENUS

(57) Abstract

The invention concerns a method which consists in: (a) stabilisation of the monocrystalline silicon substrate temperature at a first predetermined temperature T_1 of 400 to 500 °C; (b) chemical vapour deposition (CVD) of germanium at said first predetermined temperature T_1 until a base germanium layer is formed on the substrate, with a predetermined thickness less than the desired final thickness; (c) increasing the CVD temperature from said first predetermined temperature T_1 up to a second predetermined temperature T_2 of 750 to 850 °C; and (d) carrying on with CVD of germanium at said second predetermined temperature T_2 until the desired final thickness for the monocrystalline germanium final layer is obtained. The invention is useful for making semiconductor devices.



Best Available Copy

(57) Abrégé

Le procédé comprend: (a) la stabilisation en température du substrat de silicium monocristallin à une première température prédéterminée T_1 de 400 à 500 °C; (b) le dépôt chimique en phase vapeur CVD de germanium à ladite première température prédéterminée T_1 jusqu'à obtention d'une couche de base de germanium sur le substrat, d'une épaisseur prédéterminée inférieure à une épaisseur finale voulue; (c) l'accroissement de la température de dépôt CVD du germanium depuis ladite première température prédéterminée T_1 jusqu'à une seconde température prédéterminée T_2 de 750 °C à 850 °C; et (d) la poursuite du dépôt CVD du germanium à ladite seconde température prédéterminée T_2 jusqu'à obtention de l'épaisseur finale voulue pour la couche finale de germanium monocristallin. Application à la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé d'obtention d'une couche de germanium monocristallin sur un substrat de silicium monocristallin, et produits obtenus.

La présente invention concerne de manière générale un procédé d'obtention d'une couche de germanium monocristallin sur un substrat de silicium monocristallin.

Le silicium (Si) est le composé de base de la micro-électronique. Il est disponible actuellement sur le marché en tranches de 200 mm de diamètre. Les limites en termes de performance des circuits intégrés sont donc en définitive celles liées aux propriétés intrinsèques du silicium. Parmi ces propriétés, on peut citer la mobilité électronique.

Le germanium (Ge) qui fait partie de la colonne IV de la classification périodique des éléments est un semi-conducteur. Il serait potentiellement plus intéressant que Si car, (i) il possède une mobilité électronique plus élevée, (ii) il absorbe bien dans le domaine du rayonnement infrarouge, (iii) son paramètre de maille est plus grand que celui de Si, ce qui autorise les hétéro-épitaxies avec les matériaux semi-conducteurs des colonnes III-V de la classification périodique.

Malheureusement, le germanium ne possède pas d'oxyde stable et on ne trouve pas sur le marché de plaquettes de germanium de grand diamètre ou alors à des prix prohibitifs.

On a déjà fait croître des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur des substrats de Si monocristallin. Les alliages obtenus ne dépassent que rarement des taux de 50% en germanium dans l'alliage.

D'autre part, lorsque l'on fait croître des alliages SiGe sur du Si monocristallin, la croissance de l'alliage SiGe est au départ monocristalline. Plus l'épaisseur de la couche et sa teneur en germanium sont élevées, plus la couche devient "contrainte". Au-delà d'une certaine

épaisseur, la "contrainte" devient trop forte et la couche se relaxe en émettant des dislocations. Ces dislocations ont un effet délétère sur les futurs circuits qui seront construits sur cette couche et la relaxation des couches fait perdre certains avantages de la structure de bandes contrainte (décalage des bandes de conduction et de valence suivant les états de contrainte : Si/SiGe ou SiGe/Si). A chaque composition et à chaque température d'élaboration correspond donc une couche contrainte d'épaisseur maximum.

Dans certaines applications, on a développé le concept de "substrats relaxés", c'est-à-dire que l'on fait croître des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur du silicium en dépassant l'épaisseur critique pour une composition donnée mais en ajustant les paramètres de dépôt des couches pour que les dislocations émises ne se propagent pas verticalement mais se courbent pour se propager dans le plan de la couche pour ensuite s'évaporer sur les bords de la plaque. La croissance s'effectue donc à partir de couches de plus en plus enrichies en germanium, le gradient en germanium pouvant se faire par palier ou continûment.

Mais les dépôts obtenus par ce procédé de "substrats relaxés" possèdent, soit un taux d'enrichissement en germanium relativement faible (< 50%), soit présentent une densité de dislocations émergentes inacceptable pour des applications en micro-électronique.

Ainsi, l'article intitulé "Stepwise equilibrated graded $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ buffer with very low threading dislocation density on Si (001)", G. Kissinger, T. Morgenstern, G. Morgenstern et H. Richter, Appl. Phys. Lett. 66 (16), 17 Avril 1995", décrit un procédé dans lequel on dépose sur un substrat la séquence de couches suivantes :

250 nm $\text{Ge}_{0,05}\text{Si}_{0,95}$ + 100 nm $\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}$
+ 100 nm $\text{Ge}_{0,15}\text{Si}_{0,85}$ + 150 nm $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$.

Chaque couche est, après dépôt, soumise à un recuit in situ dans l'hydrogène à 1095 ou 1050°C. A titre de comparaison, des séquences semblables de couches ont été déposées, mais sans recuit.

Une couche de 300 nm de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ de même composition que la couche tampon supérieure est également déposée sur celle-ci.

Les échantillons qui n'ont pas été soumis aux recuits intermédiaires présentent une densité de dislocations émergentes de 10^6

cm⁻², cependant que l'échantillon ayant subi les recuits présente une densité de dislocations émergentes de 10³ - 10⁴ cm⁻².

L'article intitulé "Line, point and surface defect morphology of graded, relaxed GeSi alloys on Si substrates", E.A. Fitzgerald, S.B. Samavedam, Thin Solid Films, 294, 1997, 3-10, décrit la fabrication de substrats relaxés comportant jusqu'à 100% de germanium. Mais le procédé employé est long (de l'ordre de plus de 4 heures par plaque) et par conséquent inattrayant du point de vue industriel. D'autre part, ce procédé n'est pas réversible, c'est-à-dire qu'il ne permet pas de réaliser des dépôts de silicium pur sur un substrat de germanium.

En outre, lors de la fabrication de tels substrats relaxés, on observe une rugosité de surface qui augmente suivant les conditions dépôt et qui peut avoir des effets négatifs car cumulatifs, c'est-à-dire qu'un début de rugosité ne fait que s'amplifier au cours du dépôt.

On a également proposé un procédé de dépôt permettant de former sur un substrat de silicium des couches de Si_{1-x}Ge_x (x variant de 0 à 1), pouvant aller jusqu'à une couche de Ge pur et présentant une faible densité de dislocations émergentes.

La caractéristique essentielle de ce procédé consiste, lors du dépôt chimique en phase vapeur, à modifier en permanence le flux de gaz actifs (SiH₄ et GeH₄, par exemple) en même temps que l'on fait varier la température de dépôt. Ainsi, on rejette et évacue rapidement les dislocations émises pour relaxer au fur et à mesure la couche en croissance. On peut ainsi obtenir ses substrats relaxés allant d'une concentration en Ge égale à zéro (substrat Si) à une concentration en Ge de 100% avec un dépôt de 4 à 5 µm alors que les techniques antérieures exigent des couches intermédiaires de plus de 10 µm (typiquement autour de 25 µm).

Ce dernier procédé a donc pour avantages une épaisseur plus faible de couche intermédiaire pour obtenir une couche superficielle de substrat relaxé, une densité de défauts (dislocations émergentes) faible de 10⁵ défauts/cm² environ (comparés à 10⁶ pour les procédés antérieurs).

Toutefois, ce dernier procédé exige toujours le dépôt d'une couche intermédiaire présentant un gradient de concentration en Ge, ce qui nécessite des épaisseurs de dépôt de l'ordre de 4 à 5 µm.

D'autre part, cette technique nécessite également de longs temps de dépôt, de plus d'une heure par plaque traitée dans certains cas, ce qui diminue le débit de plaques à l'heure et accroît le coût de fabrication des plaques.

5 La présente invention a donc pour objet un nouveau procédé de dépôt d'une couche de germanium pur monocristallin sur un substrat de silicium monocristallin, qui ne nécessite pas le dépôt d'une couche intermédiaire à gradient de concentration.

10 La présente invention a encore pour objet un tel procédé de dépôt fournissant de faibles densités de dislocations émergentes résiduelles, inférieures à 10^3 défauts/cm² en surface.

 La présente invention a aussi pour objet un tel procédé, permettant l'obtention d'une couche dans un temps très court et de faible épaisseur (10 minutes environ pour une couche de Ge pur de 1µm).

15 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé de formation sur un substrat de silicium monocristallin d'une couche de germanium pur monocristallin comprend :

20 (a) la stabilisation en température du substrat de silicium monocristallin à une première température stabilisée prédéterminée (T_1) de 400°C à 500°C, de préférence de 430°C à 460°C;

 (b) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de germanium à ladite première température prédéterminée (T_1) jusqu'à obtention d'une couche de base de germanium sur le substrat d'une épaisseur prédéterminée inférieure à une épaisseur finale voulue;

25 (c) l'accroissement de la température de dépôt chimique en phase vapeur du germanium depuis la première température prédéterminée (T_1) jusqu'à une seconde température prédéterminée (T_2) allant de 750°C à 850°C, de préférence de 800 à 850°C; et

30 (d) la poursuite du dépôt chimique en phase vapeur du germanium à ladite seconde température prédéterminée (T_2) jusqu'à obtention de l'épaisseur finale voulue pour la couche de germanium monocristallin.

35 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé de formation sur un substrat de silicium monocristallin d'une couche de germanium pur monocristallin comprend après l'étape (c) et

avant l'étape (d) :

- (c₁) une étape dans laquelle on arrête le dépôt CVD de germanium et on abaisse la température depuis la seconde température prédéterminée (T₂) jusqu'à une troisième température prédéterminée (T₃) de 500 à 600°C, de préférence de 540 à 560°C;

- (c₂) une étape de dépôt chimique en phase vapeur à la troisième température prédéterminée (T₃) d'un alliage Si_{1-x}Ge_x où $x \geq 0,9$, jusqu'à obtention d'une couche intermédiaire d'alliage Si_{1-x}Ge_x ayant une épaisseur prédéterminée;

- (c₃) une étape de transition dans laquelle, à la troisième température prédéterminée (T₃), on passe du dépôt chimique en phase vapeur de l'alliage Si_{1-x}Ge_x à un dépôt chimique en phase vapeur de Ge pur;

-(c₄) une étape dans laquelle on poursuit le dépôt CVD de germanium à ladite troisième température prédéterminée (T₃) de manière à obtenir un empilement de couches comprenant la couche de base de germanium, une couche intermédiaire d'alliage Si_{1-x}Ge_x et une couche supérieure de germanium, l'épaisseur de l'empilement étant inférieure à l'épaisseur finale voulue; et

-(c₅) une étape dans laquelle on accroît la température du dépôt chimique en phase vapeur du germanium depuis la troisième température prédéterminée (T₃) jusqu'à une quatrième température prédéterminée (T₄) de 750 à 850°C, de préférence 800 à 850°C;

l'étape (d) s'effectuant à cette quatrième température prédéterminée (T₄), identique ou différente de la deuxième température prédéterminée (T₂), mais de préférence identique.

Pour les dépôts chimiques en phase vapeur de germanium pur, on peut utiliser tous gaz précurseurs du germanium tel que GeH₄. Comme cela est bien connu, le gaz précurseur de germanium est dilué avec un gaz porteur tel que l'hydrogène. Les facteurs de dilution peuvent varier de 10 à 1000. De préférence, le rapport en volume GeH₄/H₂ est de 10%.

Les dépôts de germanium s'effectuent de préférence à la pression atmosphérique, car lorsque la pression totale est inférieure à 500 hPa, les dépôts deviennent très vite rugueux et la densité de dislocations émergentes augmente.

L'étape de stabilisation de la température du substrat de silicium (a) s'effectue en l'absence de tout gaz réactif, mais en présence du gaz porteur, généralement H_2 .

5 Dans toutes les étapes de dépôt chimique en phase vapeur, on utilise de préférence comme gaz porteur H_2 avec un débit de 20 l/minute, environ (purifié ou non).

Dans les étapes de dépôt de germanium pur, le gaz précurseur est de préférence GeH_4 et le flux est généralement compris entre 30 et 400 cm^3 /minute dans les conditions standard, la valeur optimale étant de 10 300 cm^3 /minute (il s'agit bien évidemment de valeurs de flux nominal de GeH_4 dilué à 10% en volume dans H_2).

Les durées des étapes de dépôt CVD de germanium sont bien évidemment déterminées en fonction de l'épaisseur voulue pour la couche de germanium finale.

15 Ainsi, dans le premier mode de réalisation de l'invention, avec les conditions préférentielles ci-dessus, une durée de 10 minutes de l'étape (b), de 60 secondes de l'étape (c) et de 120 secondes de l'étape (d), on obtient une couche finale de germanium pur monocristallin de 1 μm environ présentant une densité de dislocations émergentes extrêmement 20 faible, pouvant être inférieure à 10 défauts/ cm^2 .

Dans le cas du second mode de réalisation de l'invention, toutes les étapes s'effectuent également en présence d'un gaz porteur, de préférence l'hydrogène et également de préférence à la pression atmosphérique.

25 L'étape d'abaissement de la température (c_1) s'effectue en l'absence de gaz précurseurs réactifs, mais en présence de gaz porteur, par exemple de l'hydrogène.

Les dépôts CVD de germanium, mis à part les températures de dépôt, s'effectuent dans les mêmes conditions que précédemment.

30 Le dépôt CVD de la couche d'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ s'effectue en utilisant un mélange de gaz précurseurs de germanium et de silicium dans les proportions voulues pour obtenir un dépôt d'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ comportant au moins 90 atomes % de germanium. Le gaz précurseur de germanium recommandé est GeH_4 . Les gaz précurseurs du silicium 35 recommandés sont SiH_4 , Si_2H_6 , SiH_2Cl_2 , $SiHCl_3$, $SiCl_4$ et $Si(CH_3)_4$, SiH_4

étant préféré.

La couche intermédiaire d'alliage SiGe aura généralement une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm, de préférence de l'ordre de 10 nm, et bien évidemment les conditions de dépôt CVD de cette couche seront
5 choisies pour satisfaire les exigences d'épaisseur et de teneur en germanium de la couche. En particulier, si la teneur en germanium de cette couche intermédiaire d'alliage SiGe est inférieure à 90 atomes %, la densité de dislocations émergentes augmente.

Le procédé selon l'invention peut comporter, préalablement à
10 l'étape (a) de stabilisation de la température du substrat, une étape d'imprégnation de la surface du substrat par dépôt CVD en phase vapeur d'une couche de silicium à une température de 500 à 600°C, de préférence de 550°C. Cette étape de dépôt CVD s'effectue également de préférence à la pression atmosphérique. Le gaz précurseur préféré est SiH₄ et comme
15 cela est bien connu, le dépôt s'effectue en présence d'un gaz porteur, de préférence l'hydrogène.

L'épaisseur de la couche de silicium d'imprégnation est en général de 1 à 5 nm, de préférence de l'ordre de 3 nm.

Bien que cela ne soit pas très bien compris, la présence d'une
20 telle couche d'imprégnation réduit la densité de dislocations émergentes dans le produit final.

De préférence encore, on soumet la surface du substrat à une étape de préparation préalablement à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Cette étape de préparation peut être classiquement une étape de
25 nettoyage de la surface, par exemple tout procédé en phase liquide ou gazeuse qui nettoie la surface de silicium des résidus métalliques et organiques, comme les solutions classiques SC1 (NH₄OH + H₂O₂) et SC₂ (HCl + H₂O₂) ou encore H₂SO₄ + H₂O₂. Dans tous les cas, le nettoyage
30 s'achève par une phase de traitement par une solution aqueuse diluée de HF suivie d'un rinçage à l'eau.

Les produits obtenus par le procédé selon l'invention présentent en général une densité de dislocations émergentes $\leq 10^3/\text{cm}^2$ et pouvant même être inférieure à 10 défauts/cm².

35 Bien que le procédé décrit ci-dessus limite l'apparition d'une

rugosité de surface, il est encore souhaitable de réduire la rugosité de surface du dépôt de germanium.

5 Pour supprimer la rugosité, on peut utiliser dans la présente invention tout type de polissage mécano-chimique classiquement utilisé dans la technologie du silicium.

10 Le principe du polissage mécano-chimique est connu et classique et consiste à frotter la plaque à polir sur un tissu imbibé d'abrasif, en appliquant une pression et un déplacement sur cette plaque par rapport au tissu. Les effets mécaniques et chimiques conjugués provoquent le retrait de molécules du matériau poli préférentiellement sur les zones en relief et induisent l'aplanissement du matériau à polir.

15 Le contrôle du polissage se fait, soit in-situ par contrôle de données du polissage comme le courant des moteurs, soit ex-situ de façon qualitative par observation optique ou microscopique, et/ou de façon quantitative par technique de microscopie à force atomique [mesure de la rugosité moyenne (rms) ou sommet/vallée].

Après polissage, il peut subsister des résidus mécaniques (incrustés) sur la surface qui seront enlevés par un brossage mécanique et rinçage.

20 Après ce nettoyage, le polissage peut laisser une zone perturbée en surface et un traitement de régénération de la surface peut être nécessaire. Ce traitement qui sera de type gravure devra néanmoins être effectué sans faire disparaître toute la couche active. Plusieurs voies sont possibles.

25 On peut, soit (i) graver par voie sèche ou humide la couche, soit (ii) oxyder la surface puis dissoudre l'oxyde. Ces deux moyens utiliseront la sensibilité extrême du Ge à l'oxygène (gazeux ou ozone ou ozone dissout dans l'eau, ou plasma ...), les oxydes de Ge étant volatils ou instables.

30 On peut, après ces traitements, reprendre une épitaxie sur la surface, en particulier selon le procédé de l'invention décrit ci-dessus. Dans ce cas préféré, on obtient immédiatement l'état de la surface voulu (comptage de défauts) et donc une couche "garantie" dont on peut ajuster l'épaisseur en fonction de l'application envisagée. De plus, on obtient un
35 piégeage des impuretés par le réseau de dislocations sous-jacent.

Les procédés qui viennent d'être décrits permettent donc d'obtenir des couches de germanium de structure monocristalline directement déposées sur du silicium qui sont de très bonne qualité, et qui permettent une reprise de dépôt par hétéroépitaxies d'éléments des groupes III à V de la classification périodique et de composés de ceux-ci (hétéroépitaxie III-V) tel que GaAs.

Toutefois, les couches de Ge obtenues peuvent présenter une légère contrainte (paramètre de maille légèrement inférieur à celui de Ge massif) nuisible pour une reprise ultérieure d'une hétéroépitaxie, par exemple de GaAs sur Ge. La couche de Ge pourrait relâcher cette contrainte lors d'une montée en température ultérieure, ce qui aura pour effet regrettable de rendre à nouveau rugueuse la surface et donc de gêner la reprise d'hétéroépitaxie III-V, par exemple en créant des défauts.

Afin d'éviter ce dernier effet, les procédés particulièrement préférés selon l'invention comprennent une étape de stabilisation de la couche de germanium. Cette étape de stabilisation, introduite en fin de croissance de la couche de germanium (avant le polissage mécano-chimique) aura pour effet (1) de relâcher les contraintes et de retrouver le paramètre de maille théorique du germanium, et (2) de stabiliser par conséquent la structure lors de recuits ultérieurs.

Plus précisément, cette étape de stabilisation consiste en un recuit sous atmosphère d'hydrogène à une température allant de 650°C à moins de 900°C pendant une durée suffisante, généralement d'environ 10 minutes ou plus, pour éliminer la contrainte résiduelle. La durée du recuit dépend bien évidemment de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de germanium.

Il est préférable que la température de recuit soit inférieure à 900°C car, au-delà de 900°C, le germanium qui fond à 937°C, devient très instable.

Cette étape de stabilisation peut être effectuée dans un four multiplaques classique, cependant elle sera de préférence effectuée in situ (après la croissance de la couche de germanium) afin d'éviter toutes contaminations en espèces carbonées et oxygénées dans un réacteur monoplaque.

Après recuit, la couche de germanium peut subir un polissage

mécano-chimique comme décrit précédemment.

Après nettoyage des plaques, par exemple à l'aide d'un bain d'eau ozonée, d'un bain de HF dilué et séchage sous IPA, on peut reprendre une hétéro-épitaxie, par exemple de Ge ou de GaAs.

5 La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent, respectivement :

Figure 1 - un graphe des températures de dépôt en fonction du temps (courbe A), ainsi que des graphes des débits des gaz précurseurs SiH_4 et GeH_4 en fonction du temps (courbes B et C) pour le premier mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

10 Figure 2 - des graphes des débits des gaz précurseurs SiH_4 (courbes B et D) et GeH_4 (courbes C et E) en fonction du temps, ainsi qu'un graphe des températures de dépôt en fonction du temps (courbe A) ; et

15 Figure 3 - une microphotographie d'une coupe d'un substrat de silicium monocristallin revêtu, selon le premier mode de réalisation du procédé de l'invention, d'un dépôt de germanium pur monocristallin (zone observée en microscopie électronique sur la tranche)y;

Figure 4 - une microphotographie d'une surface d'un substrat de silicium monocristallin revêtu, selon le premier mode de réalisation du procédé de l'invention, d'un dépôt de germanium pur monocristallin (zone observée en microscopie électronique en vue plan);

Figure 5 - un profil par microscopie à force atomique (AFM) d'une couche de Ge ré-épitaxiée sur une couche de germanium obtenue selon le procédé de l'invention, mais non stabilisée; et

25 Figure 6 - un profil AFM d'une couche de Ge, ré-épitaxiée sur une couche de germanium obtenue selon le procédé de l'invention, mais stabilisée.

En se référant à la figure 1, on va maintenant décrire une mise en oeuvre préférée du premier mode de réalisation du procédé de l'invention.

30 Dans un réacteur industriel monoplaque, on place une plaquette de silicium monocristalline (200 mm).

On imprègne la surface de la plaquette par dépôt chimique en phase vapeur de silicium dans les conditions suivantes schématisées à la figure 1 par la courbe B et la partie correspondante de la courbe A.

Pression totale : pression atmosphérique

Température de dépôt : 550°C

Gaz précurseur SiH_4 : 350 $\text{cm}^3/\text{minute}$

Gaz porteur H_2 : 20 l/minute

5 Durée du dépôt : 30 secondes.

On obtient un dépôt d'une couche de silicium de 3 nm environ.

(a) On arrête l'arrivée de SiH_4 et on abaisse la température jusqu'à stabilisation à 450°C.

10 (b) On effectue alors le dépôt CVD d'une couche de germanium monocristallin dans les conditions suivantes :

Pression totale : pression atmosphérique

Température de dépôt (T_1) : 450°C

Gaz précurseur GeH_4 : 300 $\text{cm}^3/\text{minute}$

Gaz porteur : H_2 : 20 l/minute

15 Durée de dépôt : 10 minutes.

On obtient une couche de Ge d'épaisseur légèrement inférieure à 1 μm .

20 (c) On poursuit le dépôt de germanium pendant 60 secondes en accroissant la température de 450 à 850°C et en maintenant toutes les autres conditions de dépôt.

(d) Enfin, on maintient le dépôt de germanium à 850°C (T_2) pendant 120 secondes pour obtenir une couche de germanium pur monocristallin ayant une épaisseur de 1 μm .

25 La figure 3 est une microphotographie au microscope électronique à balayage d'une coupe du dépôt obtenu et la figure 4 une vue en plan du dépôt. Ces vues montrent l'absence de dislocations émergentes dans le dépôt de germanium.

30 On a répété le même procédé de dépôt mais en faisant varier la température finale de dépôt (T_2) et on a déterminé la densité de dislocations émergentes.

Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

	T_2 . (température finale de dépôt)	Densité de dislocations émergentes défauts/cm ²
5	700°C	5.10^5
	750°C	5.10^4
	800°C	5.10^3
	830°C	< 10
10	850°C	< 10

En se référant à la figure 2, on va maintenant décrire une mise en oeuvre préférée du second mode de réalisation du procédé selon l'invention.

15 La mise en oeuvre du procédé débute comme précédemment par imprégnation de la surface de la plaquette et mise en oeuvre des étapes (a), (b) et (c).

(c₁) A la fin de l'étape (c), on supprime l'arrivée de GeH₄ tout en maintenant le flux de H₂ et on abaisse la température de 850°C à 550°C en
20 une minute environ.

(c₂) On procède alors au dépôt CVD d'une couche d'alliage Si_{0,1} Ge_{0,9} dans les conditions suivantes :

Pression totale : pression atmosphérique

Température de dépôt : 550°C

25 Flux GeH₄ : 300 cm³/minute

Flux SiH₄ : 10 cm³/minute

Flux H₂ : 20 l/mminute

Durée du dépôt : 120 secondes.

On obtient une couche de Si_{0,1} Ge_{0,9} d'environ 15 nm.

30 (c₃) Après 120 secondes de dépôt, on supprime progressivement l'arrivée de SiH₄ en 60 secondes.

(c₄) On poursuit alors le dépôt de germanium à 550°C (flux GeH₄ : 300 cm³) pendant 60 secondes, puis (c₅) tout en poursuivant le dépôt de germanium, on accroît en 120 secondes la température de 550°C à
35 850°C (T₄) et (d) on poursuit le dépôt du germanium à cette dernière

température pour obtenir la couche de germanium monocristallin d'épaisseur voulue d'environ 1 μm , y compris la couche intermédiaire d'alliage SiGe.

On répète ce procédé en faisant varier la température (T_2) de l'étape (b) et la température finale (T_4) de l'étape (d).

On a mesuré les densités de dislocations pour chaque couple de températures. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

10

	T_2	T_4	Densité de dislocations émergentes défauts/cm ²
15	750°C	700°C	$1,6 \cdot 10^3$
	750°C	850°C	$2,5 \cdot 10^2$
	850°C	850°C	$1,6 \cdot 10^3$
	800°C	700°C	$2 \cdot 10^4$

20

On a soumis la plaquette revêtue de la couche (I) de germanium polycristallin obtenue par la mise en oeuvre préférée du premier mode de réalisation du procédé de l'invention décrit ci-dessus, en enchaînant les étapes suivantes :

- nettoyage de la plaquette à l'aide d'un bain d'eau ozonée, d'un bain de HF dilué et séchage sous IPA;

- recuit de la plaquette dans un bâti monoplaque à une température de 650°C environ pendant 30 minutes (la montée en température dure environ 1 minute); et

- épitaxie d'une nouvelle couche (II) de germanium sur la couche de germanium (I) recuite par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans les conditions ci-dessous :

- gaz précurseur GeH_4
- gaz porteur H_2
- pression : 2666 Pa (20 Torr)
- température : environ 670°C

35

La couche de germanium (II) ré-épitaxie a une épaisseur de 500 nm.

La ré-épitaxie de la couche de germanium (II) peut également se faire à la pression atmosphérique et à une température supérieure à 670°C.

5. A titre de comparaison, on a ré-épitaxié une couche de germanium (II) dans les mêmes conditions sur une plaquette obtenue de manière identique mais sans l'étape de recuit.

10 Comme le montrent les figures 5 et 6, la couche de germanium (II) ré-épitaxiée sur une couche de germanium (I) ayant subi un recuit de stabilisation (figure 6) a une rugosité nettement inférieure (rugosité moyenne $R_a = 0,311$ nm) comparée à la couche de germanium (II) ré-épitaxiée sur une couche de germanium (I) non stabilisée (figure 5) (rugosité moyenne $R_a = 1,412$ nm).

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation sur un substrat de silicium monocristallin d'une couche de germanium monocristallin, caractérisé en ce qu'il comprend :

5 (a) la stabilisation en température du substrat de silicium monocristallin à une première température prédéterminée (T_1) de 400 à 500°C;

(b) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de germanium à ladite première température prédéterminée (T_1) jusqu'à obtention d'une couche de base de germanium sur le substrat, d'une épaisseur
10 prédéterminée inférieure à une épaisseur finale voulue;

(c) l'accroissement de la température de dépôt CVD du germanium depuis ladite première température prédéterminée (T_1) jusqu'à une seconde température prédéterminée (T_2) de 750°C à 850°C; et

(d) la poursuite du dépôt CVD du germanium à ladite seconde
15 température prédéterminée (T_2) jusqu'à obtention de l'épaisseur finale voulue pour la couche de germanium monocristallin.

2. Procédé de formation sur un substrat de silicium monocristallin d'une couche de germanium monocristallin, caractérisé en ce qu'il comprend :

20 (a) la stabilisation en température du substrat de silicium monocristallin à une première température prédéterminée (T_1) de 400 à 500°C;

(b) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de germanium à ladite première température prédéterminée (T_1) jusqu'à obtention d'une
25 couche de base de germanium sur le substrat, d'une épaisseur prédéterminée inférieure à une épaisseur finale voulue;

(c) l'accroissement de la température de dépôt CVD du germanium depuis ladite première température prédéterminée (T_1) jusqu'à une seconde température prédéterminée (T_2) de 750°C à 850°C;

30 (c₁) l'arrêt du dépôt CVD de germanium et l'abaissement de la température depuis ladite seconde température prédéterminée (T_2) jusqu'à une troisième température prédéterminée (T_3) de 500 à 600°C;

(c₂) le dépôt CVD, à ladite troisième température prédéterminée

(T₃) d'un alliage Si_{1-x}Ge_x où $x \geq 0,9$ jusqu'à l'obtention d'une couche intermédiaire d'alliage Si_{1-x}Ge_x ayant une épaisseur prédéterminée;

(c₃) le passage à ladite troisième température prédéterminée (T₃) du dépôt CVD de l'alliage Si_{1-x}Ge_x au dépôt CVD de germanium pur;

5 (c₄) la poursuite du dépôt CVD du germanium pur à ladite température prédéterminée (T₃) de manière à obtenir un empilement de couches comprenant la couche de base de germanium, la couche intermédiaire d'alliage Si_{1-x}Ge_x et une couche supérieure de germanium, l'épaisseur de l'empilement étant inférieure à ladite épaisseur finale
10 voulue;

(c₅) l'augmentation de la température de dépôt CVD du germanium depuis ladite troisième température prédéterminée (T₃) jusqu'à une quatrième température prédéterminée (T₄) de 750°C à 850°C; et

15 (d) la poursuite du dépôt CVD du germanium à ladite quatrième température prédéterminée (T₄) jusqu'à obtention de l'épaisseur finale voulue pour la couche de germanium monocristallin.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la troisième température prédéterminée (T₃) est choisie dans la gamme de
20 températures de 540 à 560°C.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la quatrième température prédéterminée (T₄) est choisie dans la gamme de températures de 800 à 850°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la couche intermédiaire d'alliage Si_{1-x}Ge_x ($x \geq 0,9$) a
25 une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le dépôt CVD de l'alliage Si_{1-x}Ge_x s'effectue à partir d'un mélange de gaz précurseurs comprenant GeH₄ et SiH₄.

30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la seconde température prédéterminée (T₂) est choisie dans la gamme de températures de 800 à 850°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la première température prédéterminée (T₁) est
35 choisie dans la gamme de températures de 430 à 460°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les dépôts CVD de germanium comprennent l'utilisation de GeH_4 comme gaz précurseur.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que toutes les étapes (a) à (d) s'effectuent en présence d'hydrogène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que toutes les étapes s'effectuent à la pression atmosphérique.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'étape (a), une étape de dépôt CVD d'une couche de silicium d'imprégnation, à une température de 500 à 600°C.

15 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche de silicium d'imprégnation a une épaisseur de 1 à 5 nm.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le dépôt CVD de la couche de silicium d'imprégnation s'effectue à la pression atmosphérique.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polissage mécano-chimique de la couche de germanium pur monocristallin.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans un réacteur mono-plaque.

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend (e) une étape de recuit de stabilisation de la couche de germanium obtenue à l'étape (d).

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'étape de recuit s'effectue à une température de 650°C à moins de 900°C.

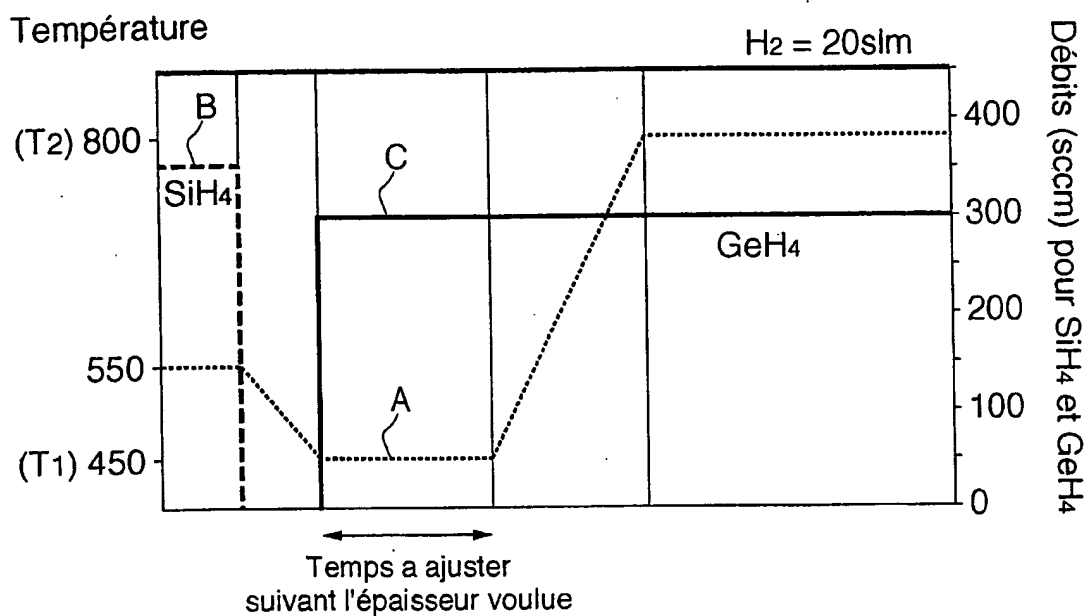
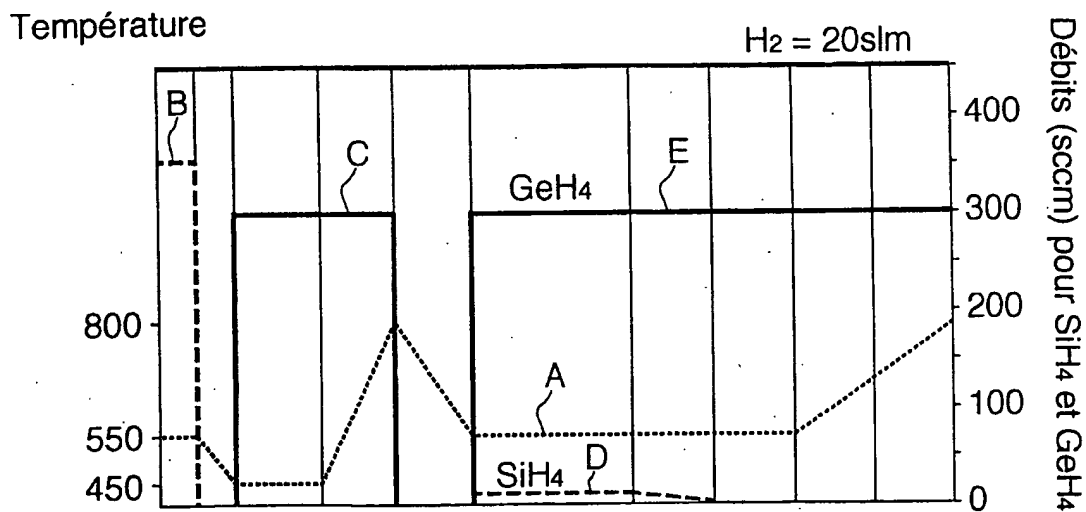
30 19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que l'étape de recuit a une durée d'au moins 10 minutes.

35 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de ré-épitaxie d'un élément des groupes III à V de la classification périodique ou d'un composé de ceux-ci.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'élément ou le composé ré-épitaxié est Ge ou GaAs.

5 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polissage mécano-chimique de la couche ré-épitaxiée.

1/3

FIG.1**FIG.2**

2/3

FIG.3

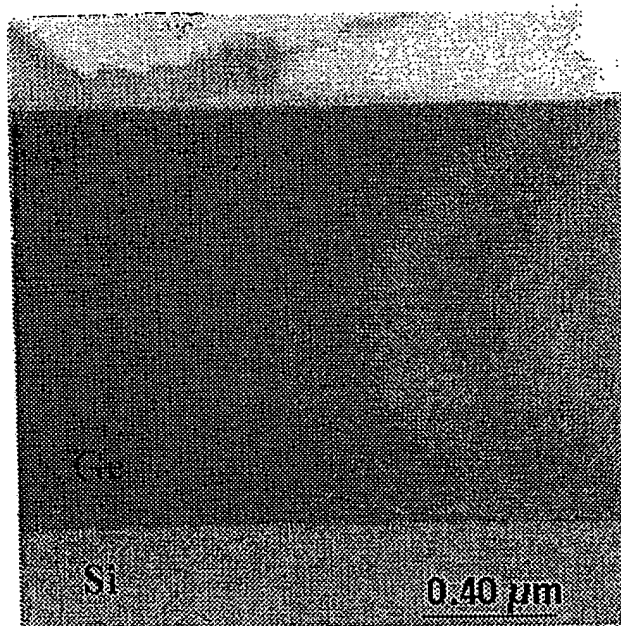
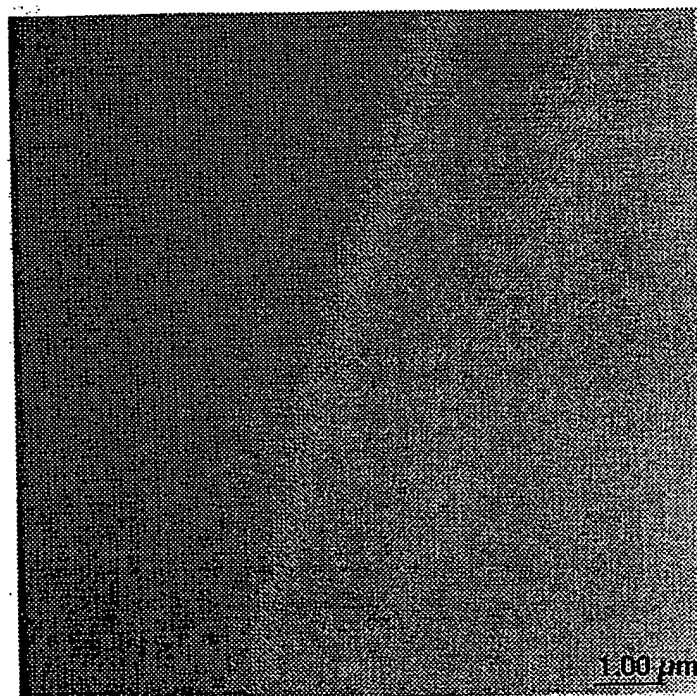


FIG.4



3/3

FIG.5

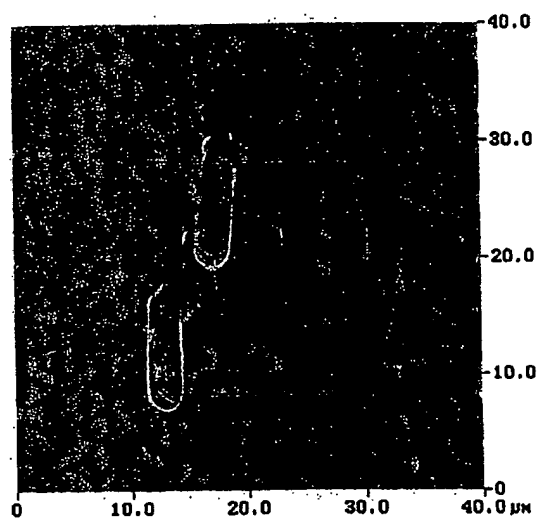
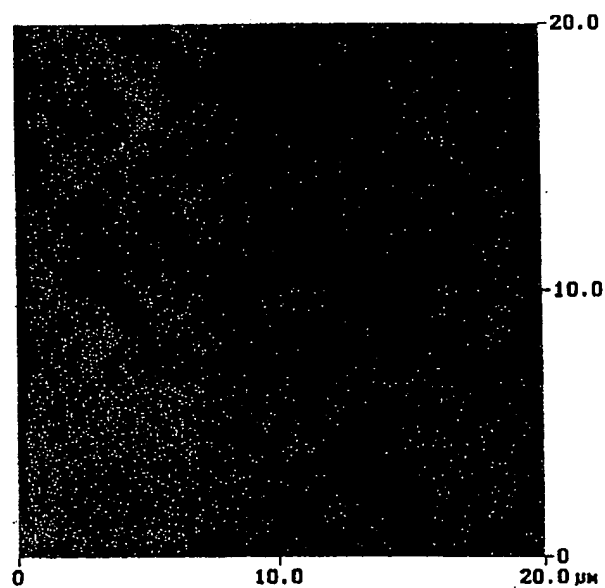


FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PLI/FR 99/02154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C30B25/02 C30B29/08 C30B29/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 524 114 A (LAUE MAX INST ; INST NAT POLYTECH GRENOBLE (FR)) 20 January 1993 (1993-01-20) the whole document ---	1,2,5,6
A	KOBAYASHI S ET AL: "Initial growth characteristics of germanium on silicon in LPCVD using germane gas" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, vol. 174, no. 1-4, 1 April 1997 (1997-04-01), page 686-690 XP004083870 page 687 ---	1,2,12
A	EP 0 518 800 A (IBM) 16 December 1992 (1992-12-16) ---	
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "3" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 1999

Date of mailing of the international search report

17/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02154

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JUNG K H ET AL: "GROWTH OF GEXSII-X LAYERS BY RAPID THERMAL PROCESSING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" EXTENDED ABSTRACTS, vol. 89/1, no. 22, 1989, page 216/217 XP000133701 ----	
A	KAMINS T I ET AL: "KINETICS OF SILICON-GERMANIUM DEPOSITION BY ATMOSPHERIC-PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 59, no. 2, 8 July 1991 (1991-07-08), pages 178-180, XP000230517 ----	
A	FITZGERALD E A ET AL: "Line, point and surface defect morphology of graded, relaxed GeSi alloys on Si substrates" THIN SOLID FILMS, vol. 294, no. 1-2, 15 February 1997 (1997-02-15), page 3-10 XP004073025 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PL/FR 99/02154

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0524114 A	20-01-1993	FR 2678647 A	08-01-1993
		DE 69201692 D	20-04-1995
		DE 69201692 T	23-11-1995
		US 5281299 A	25-01-1994
EP 0518800 A	16-12-1992	US 5259918 A	09-11-1993
		DE 69209901 D	23-05-1996
		DE 69209901 T	24-10-1996
		JP 2948414 B	13-09-1999
		JP 7176485 A	14-07-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/02154

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C30B25/02 C30B29/08 C30B29/52

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 524 114 A (LAUE MAX INST ; INST NAT POLYTECH GRENOBLE (FR)) 20 janvier 1993 (1993-01-20) le document en entier ---	1,2,5,6
A	KOBAYASHI S ET AL: "Initial growth characteristics of germanium on silicon in LPCVD using germane gas" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, vol. 174, no. 1-4, 1 avril 1997 (1997-04-01), page 686-690 XP004083870 page 687 ---	1,2,12
A	EP 0 518 800 A (IBM) 16 décembre 1992 (1992-12-16) ---	
	--- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cook, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/02154

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>JUNG K H ET AL: "GROWTH OF GEXSI1-X LAYERS BY RAPID THERMAL PROCESSING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" EXTENDED ABSTRACTS, vol. 89/1, no. 22, 1989, page 216/217 XP000133701</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>KAMINS T I ET AL: "KINETICS OF SILICON-GERMANIUM DEPOSITION BY ATMOSPHERIC-PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 59, no. 2, 8 juillet 1991 (1991-07-08), pages 178-180, XP000230517</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>FITZGERALD E A ET AL: "Line, point and surface defect morphology of graded, relaxed GeSi alloys on Si substrates" THIN SOLID FILMS, vol. 294, no. 1-2, 15 février 1997 (1997-02-15), page 3-10 XP004073025 cité dans la demande</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la demande internationale No

PCT/FR 99/02154

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0524114 A	20-01-1993	FR 2678647 A	08-01-1993
		DE 69201692 D	20-04-1995
		DE 69201692 T	23-11-1995
		US 5281299 A	25-01-1994

EP 0518800 A	16-12-1992	US 5259918 A	09-11-1993
		DE 69209901 D	23-05-1996
		DE 69209901 T	24-10-1996
		JP 2948414 B	13-09-1999
		JP 7176485 A	14-07-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.